PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2002-121331

(43) Date of publication of application: 23.04.2002

(51)Int.Cl.

C08L 23/00 B29B 7/00 C08J 3/20 C08J 5/00 C08K 3/00 C08K 5/20 C08K 5/524 B29K 21:00 B29K105:16

(21)Application number: 2000-310629

(71)Applicant: SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing:

11.10.2000

(72)Inventor: MIYAKE KUNIHITO

(54) MANUFACTURING METHOD FOR FILLER-CONTAINING POLYOLEFIN RESIN COMPOSITION (57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method capable of manufacturing a filler-containing polyolefin resin composition, by melt-kneading a polyolefin resin and fillers, preventing completely the polyolefin resin from deteriorating.

SOLUTION: The manufacturing method comprises the melt–kneading of a polyolefin resin, a filler, and a phosphite expressed by general formula (I). The filler is talc or the like. The melt kneading uses every 100 pts.wt. of the olefin resin, 0.01 pt.wt. or more to 400 pts.wt. or less of the filler, and 0.01 pt.wt. or more to 5 pts.wt. or less of the phosphite, in which melt kneading 0.01 pt.wt. or more to 5 pts.wt. or less of an amide compound may be added together. The molding of the obtained polyolefin resin composition in a molten state can give a polyolefin resin molded body.

【物件名】

刊行物2



刊行物2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号 特開2002-121331 (P2002-121331A)

(43)公開日 平成14年4月23日(2002.4.23)

(51) Int.Cl.7		識別記号	FI		7	-73-1*(参考)
COSL	23/00		ÇQE	L 23/00		4F070
B29B	7/00		B 2 9	B 7/00		4F071
C08J	3/20	CES	C 0 8	J 3/20	CESB	4 F 2 O 1
	5/00	CES		5/00	CES	4J002
COSK	3/00		C08	K 3/00		•
			dystella dystella	単金度の表19 A	(A 14 B)	単独書に持く

(21)出廣書号

特別2000-310629(P2000-310629)

(22)出黨日

平成12年10月11日(2000.10.11)

(71) 出版人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北京4丁目5番33号

(72)発明者 三宅 邦仁

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住

友化学工業株式会社内

(74)代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 充填剤を含有するポリオレフィン樹脂組成物の製造方法

(57)【要約】

【課題】 ポリオレフィン樹脂の劣化を十分に防止しな がらポリオレフィン樹脂および充填剤を溶融混練して充 填剤を含有するポリオレフィン樹脂組成物を製造し得る 方法を提供する。

【解決手段】 ポリオレフィン樹脂、充填剤および一般 式(!)

で示される亜リン酸エステル類を溶融協譲する。充填剤はタルクなどである。ポリオレフィン樹脂100重量部 あたり充填剤は0.01重量部以上400重量部以下、亜リン酸エステル類は0.01重量部以上5重量部以下のアミド化 ウ物と共に溶融混線してもよい。得られるポリオレフィン機能組成物を溶融状態として成形すればポリオレフィン機能組成物を溶融状態として成形すればポリオレフィ

ン樹脂成形体を得ることができる。

(2)

特開2002-121331

【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリオレフィン樹脂、充填剤および一般式 (I)

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 はそれぞれ独立に水素 原子、炭素数1~8のアルキル基、炭素数5~8のシク ロアルキル基、炭素数6~12のアルキルシクロアルキ ル基、炭素数7~12のアラルキル基またはフェニル基 を示し、R3は水素原子または炭素数1~8のアルキル 基を示し、Xは単結合、硫黄原子または一般式(I-1)

(式中、R6は水素原子、炭素数1~8のアルキル基ま たは炭素数5~8のシクロアルキル基を示す。)で示さ れる2価の残基を示し、Aは炭素数2~8のアルキレン 基または一般式(1-2)

(式中、R7は単結合または炭素数1~8のアルキレン 基を示し、*は酸素原子側に結合していることを示 す。)で示される2価の残基を示し、Y、2はいずれか 一方がヒドロキシル基、炭素数1~8のアルキル基、炭 索数1~8のアルコキシル基または炭素数7~12のア ラルキルオキシ基を示し、他の一方が水素原子または炭 素数1~8のアルキル基を示す。〕で示される亜リン酸 エステル類を溶融混練するポリオレフィン機能組成物の 制治方法。

【請求項2】充填剤が無機充填剤である請求項1に記載 の製造方法。

【請求項3】無機充填剤がシリコン原子、マグネシウム 原子、カルシウム原子、アルミニウム原子およびチタン 原子から選ばれる少なくとも一種の元素を含む無機充填 刻である糖求項2に配蔵の製造方法。

【滷水項4】無機充填剤がタルク、炭酸カルシウム粒・ 子、水酸化カルシウム粒子、ハイドロタルサイト粒子、 シリカ粒子、ルチル型酸化チタン粒子、アナターゼ型酸 化チタン粒子、ガラス繊維、アルミナ繊維、マイカ、ア ルミナ粒子、カオリン粒子、炭酸マグネシウム粒子、酸 化カルシウム粒子、酸化マグネシウム粒子、水酸化マグ ネシウム粒子、水酸化アルミニウム粒子、珪酸カルシウ ム粒子、珪酸マグネシウム粒子、クレイ、ネフエリンシ ナイト、石英粉、珪石粉、ケイソー土または軽石粉であ る請求項3に記載の製造方法。

【請求項5】一般式(1)におけるR1およびR4がtー アルキル基、シクロヘキシルまたは1-メチルシクロヘ キシル単であり、R2が炭素数1~5のアルキル基であ り、R⁵が水素原子または炭素数1~5のアルキル基で あり、R3が水素原子または炭素数1~5のアルキル基 であり、Xが単結合であり、Aが炭素数2~8のアルキ レン基である糖求項1~請求項4のいずれかに記載の製 浩方法。

【請求項6】ポリオレフィン樹脂100重量部あたりの 充填剤の使用量が0.01重量部以上400重量部以下 であり、亜リン酸エステル類の使用量が0.01重量部 以上5重量部以下である請求項1~請求項5のいずれか に記載の製造方法。

【諸求項7】ポリオレフィン樹脂、充填剤、一般式

(I) で示される亜リン酸エステル類およびアミド化合 物を溶融湿練する請求項1~請求項6のいずれかに記載

【請求項8】ポリオレフィン樹脂100重量部あたりの アミド化合物の使用量が0.01重量部以上5重量部以 下である諸求項?に記載の製造方法。

【謝求項9】ポリオレフィン樹脂、充填剤および前記一 般式 (1) で示される亜リン酸エステル類を含有するポ リオレフィン樹脂組成物。

【請求項10】充填削が無機充填削である請求項9に記 載のポリオレフィン樹脂組成物。

【潮水項11】無機充填剤がシリコン原子、マグネシウ ム原子、カルシウム原子、アルミニウム原子およびチタ ン原子から選ばれる少なくとも一種の元素を含む無機充 埴剤である請求項10に記載のポリオレフィン樹脂組成

【繭求項12】無機充填剤がタルク、炭酸カルシウム粒 子、水酸化カルシウム粒子、ハイドロタルサイト粒子、 シリカ粒子、ルチル型酸化チタン粒子、アナターゼ型酸 化チタン粒子、ガラス繊維、アルミナ繊維、マイカ、ア ルミナ粒子、カオリン粒子、炭酸マグネシウム粒子、酸 化カルシウム粒子、酸化マグネシウム粒子、水酸化マグ ネシウム粒子、水酸化アルミニウム粒子、珪酸カルシウ ム粒子、珪酸マグネシウム粒子、クレイ、ネフエリンシ ナイト、石英粉、珪石粉、ケイソー土または軽石粉であ る請求項 1 1 に記載のポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項 13】 一般式 (1) におけるR1およびR1が t ーアルキル基、シクロヘキシルまたは1ーメチルシクロ ヘキシル基であり、R2が炭素数1~5のアルキル基で あり、R5が水素原子または炭素数1~5のアルキル基 であり、R3が水素原子または炭素数1~5のアルキル 基であり、Xが単結合であり、Aが炭素数2~8のアル キレン基である請求項9~請求項12のいずれかに記載 のポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項14】ポリオレフィン樹脂100重量部あたり の充填剤の含有量が0.01重量部以上400重量部以

(3)

下であり、亜リン酸エステル類の含有量が0.01重量 部以上5重量部以下である繭求項9~請求項13に記載 のポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項15】アミド化合物を含有する請求項9~請求 項14のいずれかに記載のポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項16】ポリオレフィン樹脂100重量部あたりのアミド化合物の含有量が0.01重量部以上5重量部以下である請求項15に記載のポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項17】請求項9~請求項16のいずれかに記載 10 のポリオレフィン樹脂組成物を溶酸状態として成形する ポリオレフィン樹脂成形体の製造方法。

【請求項18】請求項9~請求項16のいずれかに記載のポリオレフィン樹脂組成物からなるポリオレフィン樹脂組成物からなるポリオレフィン樹脂成形体。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、充填剤を含有する ポリオレフィン樹脂組成物の製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術】ポリオレフィン樹脂および充填剤からなるポリオレフィン樹脂組成物は、これを成形することによりポリオレフィン樹脂を単独で成形した場合と比較して剛性、難燃性などに優れた成形体を与え得ることから広く使用されており、その製造方法としてはポリオレフィン樹脂および充填剤を溶融混練する方法が一般的である。

【0003】しかし、かかる製造方法において溶融状態 にあるポリオレフィン機脂は、固形の充填剤と共に混練 されるため、ポリオレフィン機脂を単独で混練した場合 と比較して大きな剪断力を受けて熱劣化し易いという問 題があった。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明者は、ポリオレフィン樹脂の熱劣化を十分に防止しながらポリオレフィン樹脂および充填剤を溶融混練してポリオレフィン樹脂組成物を製造し得る方法を開発するべく鋭意検討した結果、ポリオレフィン樹脂および充填剤を一般式

(I)

[0005] 〔式中、R¹、R²、R⁴をよびR⁵はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1~8のアルキル基、炭素数5~8のシクロアルキル基、炭素数6~12のアルキルシクロアルキル基、炭素数7~12のアラルキル基またはフェニル基を示し、R⁴は水素原子または炭素数1~

8のアルキル基を示し、Xは単結合、硫黄原子または一 般式 (1-1)

(式中、 R^6 は水素原子、炭素数 $1\sim8$ のアルキル基または炭素数 $5\sim8$ のシクロアルキル基を示す。)で示される2価の残基を示し、Aは炭素数 $2\sim8$ のアルキレン基または一般式(I-2)

(式中、R¹は単結合または炭素数1~8のアルキレン基を示し、*は酸素原子側に結合していることを示す。)で示される2個の残基を示し、Y、Zはいずれか一方がヒドロキシル基、炭素数1~8のアルキル基、炭素数1~8のアルコキシル基または炭素数7~12のアラルキルオキシ基を示し、他の一方が水素原子または炭素数1~8のアルキル基を示す。]で示される亜リン酸エステル類と共に溶験混練して得られるポリオレフィン樹脂組成物は、ポリオレフィン樹脂が熱劣化していないことを見出し、本発明に至った。

[0006]

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、ポリオレフィン樹脂、充填剤および上記一般式(I)で示される亜リン酸エステル類を溶酸泡沫するポリオレフィン樹脂組成物の製造方法を提供するものである。

[0007]

【発明の実施の形態】本発明の製造方法に適用されるポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィンの単独重合体、エチレン一酢酸ピニル共重合体、エチレン一プロピレン共重合体などの共重合体などが挙げられる。ポリエチレンは高密度ポリエチレンであってもよいし、低密度ポリエチレン(LDPE)であってもよい。低密度ポリエチレンは直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)であってもよい。

【0008】充填剤としては、例えばタルク、炭酸カルシウム粒子、水酸化カルシウム粒子、ハイドロタルサイト粒子、シリカ粒子、ルチル型酸化チタン粒子、アナターゼ型酸化チタン粒子、ガラス繊維、アルミナ繊維、マイカ、硫酸カルシウム粒子、成酸パリウム粒子、炭酸パリウム粒子、酸化カルシウム粒子、酸化マグネシウム粒子、酸化カルシウム粒子、水酸化アルミニウム粒子、建酸カルシウム粒子、主酸マグネシウム粒子、皮化アンチモン粒子、水酸化アルミニウム粒子、建酸カルシウム粒子、非シサルフェート粒子、酸化スズ粒子、炭化ケイ素粒子、金属粉末、ネオエリンシナイト、石英粉、珪石粉、ケイソー土、軽石粉、シラスパルン、ガラスバルン、フライアッシュパルン、セピオライト、鉱物繊維などの無機化合物からなる固形物である無機充填剤、ウィスカー、炭素繊維、カーボンブラ

ック、グラファイト粒子、木粉、竹粉、ヤシ殻粉、コルク粉、パルプ粉、架橋ポリエステルバルン、ポリスチレンパルン、スチレン・アクリルパルン、尿薬樹脂バルン、合成繊維、天然繊維などの有機化合物からなる固形物である有機充填剤などが挙げられる。

【0009】かかる充填剤のなかでも無機充填剤が好ましく、さらにはタルク、炭酸カルシウム粒子、水酸化カルシウム粒子、ハイドロタルサイト粒子、シリカ粒子、ルチル型酸化チタン粒子、アナターゼ型酸化チタン粒子、ガラス繊維、アルミナ繊維、マイカ、アルミナ粒子、カオリン粒子、炭酸マグネシウム粒子、酸化カルシウム粒子、酸化アルミニウム粒子、球酸化マグネシウム粒子、水酸化アルミニウム粒子、珪酸カルシウム粒子、珪酸マグネシウム粒子、クレイ、ネフエリンシナイト、石英粉、珪石粉、ケイソー土、軽石粉などのシリコン原子、マグネシウム原子、カルシウム原子、アルミニウム原子およびチタン原子から選ばれる少なくとも一種の元素を含む振機充填剤が好ましい。

【0010】かかる充填剤の大きさや形状は特に限定されるものではなく、通常用いられる充填剤と同様であり、その平均粒径は例えば0.01~100μm程度であり、形状は、例えば球形、不定形、繊維状などであってもよい。

【0011】かかる充填剤はそれぞれ単独で用いられてもよいし、2種以上を混合して用いられてもよい。ポリオレフィン樹脂100重量部あたりの充填剤の使用量は、用いる充填剤の種類、目的などに応じて適宜選択され、例えば0.01重量部以上400重量部以下である。

【0012】一般式(I) で示される亜リン酸エステル 20 類において、R¹、R²、R⁴ およびR⁵ はそれぞれ独立に 水来原子、炭素数 1~8のアルキル基、炭素数 5~8のシクロアルキル基、炭素数 6~12のアルキルシクロアルキル基、炭素数 7~12のアラルキル基またはフェニル基を示すが、ここで炭素数 1~8のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n一プロピル基、1~プロピル基、n一プテル基、1~プロピル基、1~プチル基、tープチル基、1~プチル基、1~オクチル基、tーオクチル基、1~オクチル基、1~オクチル基、1~オクチル基、1~オクチル基、1~オクチル基、1~オクチル基、1~オクチル基、1~オクチル基、1~オクチル基、1~オクチル基、1~オクチル基、1~オクチル基、1~オクチル基、1~オクチル基、1~オクチル

【0013】炭素数5~8のシクロアルキル基としては、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロトナル基をどが挙げられる。炭素数6~12のアルキルシクロアルキル基としては、例えば1ーメチルシクロペンチル基、1ーメチルシクロヘキシル基、1ーメチルー4ー1ープロピルシクロヘキシル基などが挙げられる。炭素数7~12のアラルキル基としては、例えばベンジル基、αーメチルベンジル基、α、αージメチルベンジル基などが挙げられる。

【0014】R1、R2、R4は炭素数1~8のアルキル

基、炭素数5~8のシクロアルキル基、炭素数6~12のアルキルシクロアルキル基などであることが好ましい。R¹、R⁴はtープチル基、tーペンチル基、tーオクチル基などのtーアルキル基、シクロペキシル基、1ーメチルシクロペキシル基などであることがさらに好ましい。R²はメチル基、エチル基、nープロピル基、iープロピル基、iープロピル基、iープロピル基、iープロピル基、が好ましく、メチル基などの炭素数1~5のアルキル基が好ましく、メチル基、tープチル基、tーペンチル基などがさらに好ましい。R³は水素原子、メチル基、エチル基、nープロピル基、iープロピル基、nープチル基、tープチル基、tープチル基、tープチル基、tープチル基などの炭素数1~5のアルキル基が好ましい。

【0015】 R3は水素原子または炭素数1~8のアルキル基を示すが、炭素数1~8のアルキル基としては、R1、R2、R4、R5において前記したと同様の炭素数1~8のアルキル基が挙げられる。R4は水素原子またはR2において前記したと同様の炭素数1~5のアルキル 基が好ましく、水素原子、メチル基などがさらに好ましい。

【0016】Xは単結合、硫黄原子または一般式(I-1)で示される2価の残基を示す。一般式(I-1)で示される2価の残基においてR⁶は水素原子、炭素数1~8のアルキル基または炭素数5~8のシクロアルキル基を示すが、ここで炭素数1~8のアルキル基および炭素数5~8のシクロアルキル基としては、R¹、R²、R⁴およびR⁵において前配したと同様のアルキル基及びシクロアルキル基がそれぞれ例示される。R⁶は水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、1-プロピル基、n-プチル基、j-ブチル基などの炭素数1~5

のアルキル基が好ましい。Xは単結合、一般式(I-

1) で示される2価の残基が好ましく、単結合がさらに

好ましい。 【0017】Aは、炭素数2~8のアルキレン基または 一般式(I-2)で示される2個の残基を示すが、炭素 数2~8のアルキレン基が好ましく、かかるアルキレン 基としては、例えばエチレン基、プロピレン基、プチレ ン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメ チレン基、2、2-ジメチルー1、3-プロピレン基な どが挙げられ、プロピレン基がさらに好ましい。一般式 〔1-2〕で示される2個の残悪は酵素原子とベンゼン 核とに結合しているが、*は酸素原子と結合しているこ とを示している。R7は単結合または炭素数1~8のア ルキレン基を示すが、ここで炭素数1~8のアルキレン 基としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレ ン基、プチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン 基、オクタメチレン基、2,2-ジメチルー1,3-プ ロビレン基などが挙げられる。かかるR'としては単結 so 合、エチレン基などが好ましい。

(5)

【0018】Y、Zはいずれか一方がヒドロキシル基、 炭素数1~8のアルキル基、炭素数1~8のアルコキシ ル基または炭素数7~12のアラルキルオキシ基を示 し、他の一方が水素原子または炭素数1~8のアルキル 基を示す。ここで、炭素数1~8のアルキル基としては R1、R2、R4およびR5として前記したと同様のアルキ ル基が挙げられる。炭素数1~8のアルコキシル基とし ては、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ 基、iープロポキシ基、nーブトキシ基、iーブトキシ 基、secープトキシ基、tープトキシ基、tーペント キシ基、1ーオクトキシ基、1ーオクトキシ基、2ーエ チルヘキトキシ基などが挙げられる。炭素数7~12の アラルキルオキシ基としては、例えばベンジルオキシ 基、αーメチルベンジルオキシ基、α、αージメチルベ ンジルオキシ基などが挙げられる。Y、Zは、Yがヒド ロキシル基、炭素数1~8のアルキル基、炭素数1~8 のアルコキシル基または炭素数7~12のアラルキルオ キシ基であり、2が水素原子または炭素数1~8のアル キル基であってもよいし、2がヒドロキシル基、炭素数 1~8のアルキル基、炭素数1~8のアルコキシル基ま たは炭素数7~12のアラルキルオキシ基であり、Yが 水森原子または炭素数1~8のアルキル基であってもよ

【0019】かかる一般式(1)で示される亜リン酸エステル類の中でも、R¹およびR⁴がtーアルキル基、シクロヘキシルまたは1ーメチルシクロヘキシル基であり、R²が炭素数1~5のアルキル基であり、R³が水素原子または炭素数1~5のアルキル基であり、R³が水素原子または炭素数1~5のアルキル基であり、R³が水素原子または炭素数1~5のアルキル基であり、Xが単結合であり、Aが炭素数2~8のアルキレン基であるこ 30 とが特に好ましい。

【0020】かかる亜リン酸エステル類(1)として は、例えば2、4、8、10-テトラーヒープチルー6 ~「3~(3~メチル~4~ヒドロキシ~5~ t ~ブチ ルフェニル) プロポキシ] ジベンゾ [d, f] [1. 3. 2] ジオキサホスフェピン、2. 10ージメチルー 4. 8ージーtープチルー6ー[3-(3. 5-ジーt ープチルー4ーヒドロキシフェニル)プロポキシ] -1 2H-ジベンゾ [d、g] [1, 3, 2] ジオキサホス ホシン、2, 4, 8, 10ーテトラーヒープチルー6ー [3-(3、5-ジーt-プチルー4-ヒドロキシフェ ニル) プロポキシ] ジベンゾ [d, f] [1, 3, 2] ジオキサホスフェピン、2、4、8、10ーテトラー t ーペンチルー6ー[3-(3,5-ジーtープチルー4 ーヒドロキシフェニル) プロポキシ] ー12ーメチルー 12H-ジベンゾ [d, g] [1, 3, 2] ジオキサホ スホシン、2、10-ジメチルー4、8-ジーtープチ ルー6~ [3-(3, 5-ジ-t-ブチルー4-ヒドロ キシフェニル) プロピオニルオキシ] -12H-ジベン ゾ [d, g] [1, 3, 2] ジオキサホスホシン、2,

4. 8, 10-テトラーt-ペンチルー6-[3-(3, 5-ジーt-ブチルー4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ] ー12-メチルー12H-ジベン ゾ[d, g][1, 3, 2]ジオキサホスホシン、2. 4. 8. IO-テトラーtーブチルー6-[3-(3. 5-ジーt-ブチルー4-ヒドロキシフェニル) プロピ オニルオキシ] ージベンゾ [d. f] [1、3.2] ジ オキサホスフェピン、2、10ージメチルー4、8ージ ー t ープチルー6ー(3.5ージー t ープチルー4ーヒ ドロキシベンゾイルオキシ) -12H-ジベンゾ [d. g] [1, 3, 2] ジオキサホスホシン、2, 4, 8, 10ーテトラーtープチルー6ー(3、5ージーtーブ チルー4ーヒドロキシベンゾイルオキシ]-12-メチ ルー12H-ジベンゾ [d, g] [1, 3, 2] ジオキ サホスホシン、2, 10-ジメチル-4, 8-ジ-t-プチルー6ー [3-(3-メチルー4-ヒドロキシー5 **- t - ブチルフェニル) プロポキシ] - 1 2 H - ジベン** ゾ[d, g][1, 3, 2]ジオキサホスホシン、2. 4, 8, 10-テトラー tープチルー6ー [3-(3, 5-ジーt-プチルー4ーヒドロキシフェニル) プロポ キシ] - 12H-ジベンゾ [d, g] [1, 3, 2] ジ オキサホスホシン、2、10-ジエチルー4.8-ジー tープチルー6ー [3-(3,5-ジーtープチルー4 ーヒドロキシフェニル) プロポキシ] -12H-ジベン ソ [d. g] [1, 3, 2] ジオキサホスホシン、2. 4, 8, 10ーテトラーtープチルー6ー〔2, 2ージ メチルー3ー(3ーtープチルー4ーヒドロキシー5ー メチルフェニル) プロポキシ] -ジベンゾ [d, f] [1, 3, 2] ジオキサホスフェピンなどが挙げられ る。かかる亜リン酸エステル類(I)は、例えば特開平 10-273494号公報に記載の方法で製造すること ができる。

[0021] ポリオレフィン樹脂 I 00重量部あたりの 亜リン酸エステル類 (1) の使用量は通常 0.01重量 部以上5重量部以下である。亜リン酸エステル類 (1) の使用量が 0.01重量部未満であるとポリオレフィン 樹脂の劣化の防止が不十分となる傾向にあり、好ましく は 0.03重量部以上、さらに好ましくは 0.05重量 部以上である。また5重量部を超えて使用してもそれに 見合う効果が得られず、経済的に不利であり、好ましく は 3 重量部以下、さらに好ましくは 1 重量部以下であ ス

【0022】かかるポリオレフィン機臓、充填剤および 亜リン酸エステル類(I) を溶酸混練するには、例えば ポリオレフィン樹脂が溶酸していない状態でポリオレフ ィン樹脂、充填剤および亜リン酸エステル類(I)を混 合し、ポリオレフィン樹脂の溶酸温度以上の温度に加熱 し、混練すればよい。具体的には、例えばポリオレフィン 樹脂の溶酸温度よりも低い温度でポリオレフィン樹脂 流域剤および亜リン酸エステル類(I)をドライブ

特額2002-121331

10

レンドしてから、ポリオレフィン樹脂の溶酸温度以上に 加熱して風練してもよいし、ポリオレフィン樹脂の溶融 温度未満の温度でポリオレフィン樹脂および亜リン酸エ ステル類(1)を混合して、次いでポリオレフィン樹脂 の溶融温度以上に加熱して混練しながら充填剤を加えて もよい。また、予めポリオレフィン樹脂および亜リン酸 エステル類(1)を溶融混練した混練物を用意してお き、該混練物にポリオレフィン樹脂の溶融温度未満の温 度で充填剤を加え、次いで溶融温度以上の温度で混練し てもよいし、該混練物を溶融混練しながら充填剤を加え てもよい。混練は、例えばロールミキサー、パンパリー ミキサー、単軸押出機、二軸押出機などの混練機を用い て行えばよい。かくして、固形物である充填剤を溶融状 態にあるポリオレフィン樹脂中に均一に分散することが できる。また、亜リン酸エステル類(I)は溶験状態に あるポリオレフィン樹脂と相溶して該樹脂中に分散す

【0023】本発明の製造方法においては、アミド化合物を加えて溶験混練してもよい。ポリオレフィン樹脂、 充填剤、亜リン酸エステル類(I)およびアミド化合物 20 を溶酸混練することにより、得られるポリオレフィン樹脂組成物の着色を防止することができる。

【0024】アミド化合物としては、例えばエチレンビスステアリン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、ベヘン酸アミド、ステアリン酸アミド、パルチミン酸アミド、ラウリン酸アミド、オレイン酸アミド、オレイン酸アミドなどの脂肪酸アミドなどが挙げられる。かかるアミド化合物はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組合わせて用いてもよい。

【0025】アミド化合物を用いる場合、ポリオレフィ ン樹脂100重量部あたりのアミド化合物の使用量は通 常0.01運量部以上5重量部以下である。アミド化合 物の使用量が0.01重量部未満であると得られるポリ オレフィン樹脂組成物が着色し易い傾向にあり、好まし くは0.03重量部以上、さらに好ましくは0.05重 量部以上である。また、5 重量部を超えて使用してもそ れに見合う効果が得られない点で経済的に不利であり、 好ましくは3重量部以下、さらに好ましくは1重量部以 下である。かかるアミド化合物は、通常、亜リン酸エス テル類(1)と共にポリオレフィン樹脂と混合される。 【0026】本発明の製造方法では、他の添加剤を併用 してもよい。他の添加剤としては、例えばアミン類、酸 結合金属塩などが挙げられ、これらは通常、亜リン酸エ ステル類(I)の加水分解を防止するために用いられ、 通常は亜リン酸エステル類(I)と予め混合されて用い られる。

【0027】アミン類としては、例えばトリエタノール アミン、トリプロパノールアミン、トリーiープロパノ ールアミンなどのトリアルカノールアミン類、ジエタノ 50

ールアミン、ジプロパノールアミン、ジー1ープロパノ ールアミン、テトラエタノールエチレンジアミン、テト ラー L - プロパノールエチレンジアミンなどのジアルカ ノールアミン類、ジブチルエタノールアミン、ジブチル - (- プロパノールアミンなどのモノアルカノールアミ ン類、1、3、5ートリメチルー2、4、6ートリアジ ンなどの芳香族アミン類、ジブチルアミン、ピペリジ ン、2、2、6、6ーテトラメチルピペリジン、4ーヒ ドロキシー2、2、6、6ーテトラメチルピペリジンな どのアルキルアミン類、ヘキサメチレンテトラミン、ト リエチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、テトラ エチレンペンタミンなどのポリアルキレンポリアミン 類、特開昭61-63686号公報に記載の長鏡脂肪族 アミン、特開平6-329830号公報に記載の立体障 書アミン基を含む化合物、特開平7-90270号公報 に記載のヒンダードピペリジニル系光安定剤、特開平7 -278164号公報に記載の有機アミンなどが挙げら

【0028】また、ピス(2、2、6、6ーテトラメチ ルー4ーピペリジル) セパケート、ピス((2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4ーピペリジル) スクシネー ト、ビス(1、2、2、6、6ーペンタメチルー4ーピ ペリジル) セパケート、ビス (N-オクトキシー2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4ーピペリジル) セバケ ート、ビス (Nーペンジルオキシー2, 2, 6, 6ーテ トラメチルー4 – ピペリジル)セバケート、ピス(N – シクロヘキシルオキシー2,2.6,6-テトラメチル - 4 - ピペリジル)セパケート、ビス(1. 2. 2. 6. 6ーペンタメチルー4ーピペリジル) 2-(3. 5 ージーtープチルー4ーヒドロキシベンジル) -2ープ チルマロネート、ピス(1ーアクロイルー2、2、6、 6ーテトラメチルー4ーピペリジル) 2,2ーピス (3, 5-ジーt-ブチルー4-ヒドロキシベンジル) -2-ブチルマロネート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルー4ーピペリジルデカンジオエート、2. 2. 6. 6ーテトラメチルー4ーピベリジル メタクリ レート、4~[3~(3,5-ジーt-ブチルー4-ヒ ドロキシフェニル)プロピオニルオキシ] -1- [2-(3-(3,5-ジ-t-ブチルー4-ヒドロキシフェ ニル) プロピオニルオキシ) エチル] -2, 2, 6, 6 ーテトラメチルピペリジン、2ーメチルー2ー(2, 2. 6. 6ーテトラメチルー4ーピペリジル) アミノー N- (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジ ル) プロピオンアミド、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチルー4ーピペリジル) 1、2、3、4ープタ ンテトラカルボキシレート、テトラキス(1, 2, 2, 6. 6-ペンタメチルー4-ピペリジル) 1, 2, 3、4-ブタンテトラカルポキシレート、1,2,3. 4-プタンテトラカルボン酸と1,2,2,6,6-ペ ンタメチルー4ーピペリジノールおよび1ートリデカノ

(7)

特開2002-121331

ールとの混合エステル化物、

【0029】1、2、3、4ープタンテトラボン酸と 2. 2. 6. 6ーテトラメチルー4ーピペリジノールお よび1-トリデカノールとの混合エステル化物、1. 2, 3, 4-プタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6,6-ペンタメチル-4-ピペリジノールおよび3、 9ービス(2ーヒドロキシー1、1ージメチルエチル) ー2, 4, 8, 10ーテトラオキサスピロ〔5・5〕ウ ンデカンとの混合エステル化物、1,2,3,4ープタ ンテトラカルボン酸と2,2,6,6ーテトラメチルー 4-ピペリジノールおよび3、9-ビス(2-ヒドロキ シー1, 1ージメチルエチル) -2, 4, 8, 10ーテ トラオキサスピロ [5・5] ウンデカンとの混合エステ ル化物、ジメチルサクシネートと1-(2-ヒドロキシ エチル) -4-ヒドロキシー2、2、6、6ーテトラメ チルピペリジンとの重縮合物、ポリ [(6-モルホリノ 1、3、5ートリアジン-2、4ージイル) ((2、 2、6、6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ) ヘキサメチレン((2、2、6、6ーテトラメチルー4 ーピペリジル) イミノ)〕、ポリ[(6-(1. 1. 3、3ーテトラメチルブチル) イミノー1、3、5ート リアジンー2、4ージイル((2、2、6、6ーテトラ メチルー4ーピペリジル) イミノ) ヘキサメチレン ((2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4ーピペリジル) イミノ)] 、N, N' ービス(2, 2, 6, 6ーテトラ メチルー4ーピペリジル) ヘキサメチレンジアミンと 1. 2-ジプロモエタンとの重縮合物、N. N'. 4. -テトラキス [4, 6ービス(N*ープチ*ルーNー (2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4ーピペリジル) ア ミノ) -1, 3, 5-トリアジン-2-イル] -4, 7 ージアザデカンー1、10ジアミン、N.N', 4-ト リス [4, 6-ビス (Nープチル-N-(2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4ーピペリジル) アミノ) -1, 3. 5ートリアジン-2-イル -4, 7ージアザデカ ンー1, 10-ジアミン、N、N'、4, 7-テトラキ ス [4, 6-ビス (N-ブチルーN-(1, 2, 2, 6、6-ペンタメチルー4-ピペリジル) アミノ) ー 1. 3, 5ートリアジンー2ーイル] -4, 7ージアザ デカンー1, 10-ジアミン、 N, N', 4-トリス [4, 6-ピス (NープチルーNー (1, 2, 2, 6, 6ーペンタメチルー4ーピペリジル) アミノ) -1. 3, 5ートリアジン-2ーイル] -4, 7ージアザデカ ンー1、10-ジアミンおよびそれらの混合物などのヒ ンダードアミン系光安定剤なども挙げられる。かかるヒ ンダードアミン系安定剤は、光安定剤としての機能を併 せ持つ。

【0030】アミン類を用いる場合、その使用量は亜リン酸エステル類(I)100重量部あたり通常0.01 電量部以上25重量部以下である。

【0031】酸結合金属塩としては、例えば一般式

(1)

W²* 1-x * W 3* x * (OH -)2* (D **) * 2* * pH 20 (式中、W* はMg²*、Ca²*、Sr²*、Ba²*、Zn²*、Pb²*、S n²* またはNi²* で示される価数 2 のカチオンを示し、N³* はAl³*、B³* またはBi³* で示される価数 3 のカチオンを示し、n は 1 ~ 4 の数値を示し、x は 0 ~ 0.5の数値を示し、p は 0 ~ 2 の数値をしめし、D* は価数 n のアニオンを示す。)で示される価数 n のアニオンを示す。)で示される価数 n のアニオンとしては、例えばOH・、C 1・、Br・、I・、C104・、HC03・、Ca Es COO・、C03²*、SO2 *、- COCCOO・、(CHOHCOO)2²*、C2 H* (COO)2²*、(CH2 COO)2²*、CH3 CHOHCOO・、S103²*、S104⁴、 Fe(CN)6⁴*、BO3 *、PO3³*、HPO4²* などのアニオンが挙げられる。【0 0 3 2】かかる複塩化合物の中でも、一般式(1 2)

Ig_{1-x} Al_x (OE)₂ (CGs)_{x/2} ·pH 20 (12) (式中、x、pはそれぞれ前記と同じ意味を表す)で示されるハイドロタルサイト類が好ましい。ハイドロタルサイト類は、天然物であってもよいし、合成品であってもよい。また、ハイドロタルサイト類の平均粒子径は通常0.01~100μm程度であり、その結晶構造、結晶径などは特に限定されるものではない。

【0033】酸結合金属塩は、特開平6-329830 号公報に記載の超微細酸化亜鉛、特開平7-27816 4号公報に記載の無機化合物などであってもよい。酸結 合金属塩を用いる場合、その使用量は亜リン酸エステル 類(1)100重量部あたり洒常0.01重量部以上2 5重量以下である。

【0034】アミン類、酸結合金属塩以外の他の添加剤 としては、例えばフェノール系酸化防止剤、イオウ系酸 化防止剤、リン系酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定 削、ヒドロキシルアミンなどや、ステアリン酸カルシウ ム、高級脂肪族アミドなどの滑剤、ミネラルオイル、シ リコンオイルなどの可塑剤、難燃剤、高級脂肪酸などの 整型剤、帯電防止剤、顔料、染料、発泡剤などが挙げら れる。さらに米国特許第4325853号明細書、米国 特許第4338244号明細書、米国特許第51753 12号明細書、米国特許第5216053号明細書、米 国特許第5252643号明細書明細書、ドイツ公開公 級DE-A-4316611号、ドイツ特許第4316 622号、ドイツ特許第4316876号明編書、欧州 特許公開公報EP-A-589839号公報、欧州特許 第591102号明細書、カナダ特許第CA-2132 132号明細書などに記載のベンゾフラノン類、インド リン類なども挙げられる。

【0035】フェノール系酸化防止剤としては、例えば 2,6ージーtープチルー4ーメチルフェノール、2, 4,6ートリーtーブチルフェノール、2,6ージーt ープチルフェノール、2ーtープチルー4,6ージメチ ルフェノール、2,6ージーtープチルー4ーエチルフ

(8)

ェノール、2、6ージーtープチルー4ーnープチルフェノール、2、6ージーtープチルー4ーイソプチルフェノール、2、6ージンクロペンチルー4ーメチルフェノール、2(α ーメチルシクロヘキシル)ー4、6ージメチルフェノール、2、6ージオクダデシルー4ーメチルフェノール、2、6ージーtープチルー4ーメトキシメチルフェノール、2、6ージーtープチルー4ーメトルフェノール、2、6ージーノニルー4ーメチルフェノール、2、4ージメチルー6ー(1'ーメチルウンデシルー1'ーイル)フェノール、2、4ージメチルー6ー(1'ーメチルトリデシルー1'ーイル)フェノール、2、4ージメチルー6ー(1'ーメチルトリデシルー1'ーイル)フェノール、2、4ージメチルー6ー(1'ーメチルトリデシルー1'ーイル)フェノールおよびそれらの混合物などのアルキル化モノフェノール、

13

【0036】2、4ージオクチルチオメチルー6ーtーブチルフェノール、2、4ージオクチルチオメチルー6ーメチルフェノール、2、4ージオクチルチオメチルー6ーエチルフェノール、2、6ージドデシルチオメチルー4ーノニルフェノールおよびそれらの混合物などのアルキルチオメチルフェノール。

【0037】2、6ージーtーブチルー4ーメトキシフェノール、2、5ージーtーブチルヒドロキノン、2、5ージーtーアミルヒドロキノン、2、6ージフェニルー4ーオクタデシルオキシフェノール、2、6ージーtーブチルヒドロキノン、2、5ージーtーブチルー4ーヒドロキシアニソール、3、5ージーtーブチルー4ーヒドロキシフェニル ステアレート、ビス(3、5ージーtーブチルー4ーヒドロキシフェニル) アジペート およびそれらの混合物などのヒドロキノン及びアルキル化ヒドロキノン、

【0038】 α ートコフェロール、 β ートコフェロール、 γ ートコフェロール、 δ ートコフェロールおよびそれらの混合物などのトコフェロール、2, 2' ーチオピス(4ーメチルー6ーtーブチルフェノール)、2, 2' ーチオピス(4ーメチルー6ーtーブチルフェノール)、4, 4' ーチオピス(3ーメチルー6ーtーブチルフェノール)、4, 4' ーチオピス(3ーメチルー6ーtーブチルフェノール)、4, 4' ーチオピス(2ーメチルー6ーtーブチルフェノール)、4, 4' ーチオピス(3, 6ージーtーアミルフェノール)、4, 4' ーチオピス(3, 6ージメチルー4 やとドロキシフェニル)ジスルフィドなどのヒドロキシル化チオジフェニルエーテル、

ルフェノール)、2、2'ーエチリデンピス(4、6-ジーtープチルフェノール)、2、2'-エチリデンビ ス(4ーイソプチルー6ー t ープチルフェノール)、 2, 2'ーメチレンピス [6-(α-メチルベンジル) - 4 - ノニルフェノール】、2、2' - メチレンビス $[6-(\alpha, \alpha-ジメチルベンジル)-4-ノニルフェ$ ノール] 、4. 4° ーメチレンビス(6 – t ープチル-2ーメチルフェノール)、4、4'ーメチレンビス (2, 6-ジーtーブチルフェノール)、4, 4'ープ チリデンピス {3-メチルー6-t-ブチルフェノー ル)、1、1-ピス(4-ヒドロキシフェニル)シクロ ヘキサン、1, Lービス(5-t-ブチルー4-ヒドロ キシー2ーメチルフェニル) ブタン、2、6ービス(3 - t - ブチルー 5 - メチルー 2 - ヒドロキシベンジル) ー4ーメチルフェノール、1、1、3ートリス(5ーt ープチルー4ーヒドロキシー2ーメチルフェニル) プタ ン、1、1ーピス(5ーtープチルー4ーヒドロキシー 2-メチルフェニル) -3-n-ドデシルメルカプトブ タン、エチレングリコール ピス [3,3ーピスー3] ーt-プチルー4゜-ヒドロキシフェニル)プチレー ト]、ピス(3-t-プチルー4-ヒドロキシー5-メ チルフェニル) ジシクロペンタジエン、ビス [2-(3'-t-ブチルー2'-ヒドロキシー5'-メチル ベンジル) ー6ー t ープチルー4ーメチルフェニル] テ レフタレート、1. 1ービス(3.5ージメチルー2ー ヒドロキシフェニル) プタン、2、2ービス(3,5-ジー (ープチルー 4 ーヒドロキシフェニル) プロパン、 2. 2-ビス (5-t-ブチルー4-ヒドロキシー2-メチルフェニル)ー4ーnードデシルメルカプトブタ ン、1、1、5、5ーテトラ(5-tープチルー4ーヒ ドロキシー2-メチルフェニル) ペンタン、2-t-ブ チルー6- (3'-t-ブチルー5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル) -4-メチルフェニル アクリレ ート、2、4ージーtーペンチルー6ー [1ー(2ーヒ ドロキシー3, 5-ジーt-ペンチルフェニル) エチ ル] フェニル アクリレートおよびそれらの混合物など のアルキリデンビスフェノールおよびその誘導体、

14

【0040】3、5、3'、5'ーテトラーtープチルー4、4'ージヒドロキシジベンジルエーテル、オクタデシルー4ーヒドロキシー3、5ージメチルベンジルメルカプトアセテート、トリス(3、5ージーtープチルー4ーヒドロキシベンジル)アミン、ピス(4ーtープチルー3ーヒドロキシー2、6ージメチルベンジル)ジチオテレフタレート、ピス(3、5ージーtープチルー4ーヒドロキシベンジル)スルフィド、イソオクチルー3、5ージーtープチルー4ーヒドロキシベンジルメルカプトアセテートおよびそれらの複合物などの0ーベンジル誘導体、Nーベンジル誘導体およびSーベンジル誘導体

。 【**0041】ジオクタデシルー2**、2ービス(3、5-

(9)

特開2002-121331

ジー tープチルー2ーヒドロキシベンジル) マロネー ト、ジオクタデシルー2ー(3ーtープチルー4ーヒド ロキシー5-メチルベンジル) マロネート、ジドデシル メルカプトエチルー2、2-ビス(3,5-ジーt-ブ チルー4ーヒドロキシベンジル)マロネート、ビス[4 (1, 1, 3, 3ーテトラメチルブチル)フェニル] -2. 2-ビス(3. 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロ キシベンジル)マロネートおよびそれらの混合物などの

ヒドロキシベンジル化マロネート誘導体、 【0042】1、3、5ートリメチルー2、4、6ート リス(3,5-ジーtープチルー4ーヒドロキシベンジ ル)ペンゼン、1、4ーピス(3、5ージーtープチル -4-ヒドロキシベンジル)-2、3、5、6ーテトラ メチルベンゼン、2、4、6-トリス(3、5-t-ブ チルー4ーヒドロキシベンジル) フェノールおよびそれ らの混合物などの芳香族ヒドロキシベンジル誘導体、 【QO43】2, 4-ビス(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシー3, 5-ジーt-ブチルアニリノ) -1.3,5-トリアジン、2-n-オクチルチオー 4, 6-ピス (4-ヒドロキシー3, 5-ジーt-ブチ 20 ルアニリノ)-1、3、5-トリアジン、2-n-オク チルチオー4、6ービス(4ーヒドロキシー3、5ージ -t-プチルフェノキシ)-1,3,5-トリアジン、 2. 4. 6-トリス (3. 5-ジーtープチルー4-フ ェノキシ) -1, 3, 5-トリアジン、トリス(4-t ープチルー3ーヒドロキシー2、6ージメチルベンジ ル) イソシアヌレート、トリス(3, 5ージーtープチ ルー4ーヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、2、 4. 6ートリス(3. 5ージーtーブチルー4ーヒドロ キシフェニルエチル)-1、3、5-トリアジン、2、 4, 6ートリス (3, 5ージー t ープチルー4ーヒドロ キシフェニルプロビル)-1,3,5-トリアジン、ト リス (3, 5ージシクロヘキシルー4ーヒドロキシベン ジル) イソシアヌレート、トリス「2-(3',5'-ジー t ープチルー 4' ーヒドロキシシンナモイルオキ シ) エチル] イソシアヌレートおよびそれらの混合物な どのトリアジン誘導体、

ヒドロキシベンジルホスホネート、ジェチルー3、5-ジー t ープチルー 4 ーヒドロキシベンジルホスホネー ト、ジオクタデシルー3、5ージーtープチルー4ーヒ ドロキシベンジルホスホネート、ジオクタデシルー5t ープチルー4ーヒドロキシー3ーメチルペンジルホス ホネート、3.5-ジーt-ブチルー4-ヒドロキシベ ンジルホスホン酸モノエステルのカルシウム塩およびそ れらの混合物などのベンジルホスホネート誘導体、 【0045】4ーヒドロキシラウリル酸アニリド、4ー ヒドロキシステアリン酸アニリド、オクチルーNー (3, 5-ジーtープチルー4ーヒドロキシフェニル)

カルバネートおよびそれらの混合物などのアシルアミノ 50

[0044] ジメチルー3、5ージーtープチルー4ー

フェノール誘導体、

 $[0046]\beta-(3,5-9-t-7+n-4-4)$ ロキシフェニル) プロピオン酸とメタノール、エタノー ル、オクタノール、オクタデカノール、エチレングリコ ール、1、3-プロパンジオール、1、4-ブタンジオ ール、1, 6ーヘキサンジオール、1, 9ーノナンジオ ール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコー ル、チオエチレングリコール、スピログリコール、トリ エチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス (ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、N, N' -ビ ス (ヒドロキシエチル) オキサミド、3ーチアウンデカ ノール、3ーチアペンタデカノール、トリメチルヘキサ ンジオール、トリメチロールプロパン、4ーヒドロキシ メチルー1ーホスファー2、6、7ートリオキサビシク ロ [2、2、2] オクタンおよびそれらの混合物などの 一価アルコールまたは多価アルコールとのエステル、 【0047】β-(5-t-ブチル-4-ヒドロキシー 3 ーメチルフェニル) プロピオン酸とメタノール、エタ ノール、オクタノール、オクタデカノール、エチレング リコール、1、3ープロパンジオール、1、4ープタン ジオール、1、6-ヘキサンジオール、1、9-ノナン ジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコ ール、チオエチレングリコール、スピログリコール、ト リエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス (ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、N, N'ービ ス (ヒドロキシエチル) オキサミド、3ーチアウンデカ ノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサ ンジオール、トリメチロールプロパン、4ーヒドロキシ メチルー!―ホスファー2、6、7ートリオキサビシク ロ [2, 2, 2] オクタンおよびそれらの混合物などの 一個アルコールまたは多価アルコールとのエステル、 【0048】β- (3、5-ジシクロヘキシルー4ーヒ ドロキシフェニル) プロピオン酸とメタノール、エタノ 一ル、オクタノール、オクタデカノール、エチレングリ コール、1、3ープロパンジオール、1、4ープタンジ オール、1、6ーヘキサンジオール、1、9ーノナンジ オール、ネオペンチルグリコール、ジェチレングリコー ル、チオエチレングリコール、スピログリコール、トリ エチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス (ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、N, N' ービ ス(ヒドロキシエチル)オキサミド、3-チアウンデカ ノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサ ンジオール、トリメチロールプロパン、4 ーヒドロキシ メチルー1ーホスファー2, 6, 7ートリオキサビシク ロ [2, 2, 2] オクタンおよびそれらの混合物などの 一価アルコールまたは多価アルコールとのエステル、 【0049】3,5-ジーtーブチルー4ーヒドロキシ フェニル酢酸とメタノール、エタノール、オクタノー ル、オクタデカノール、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1、4ーブタンジオール、1、6ー (10)

特開2002-121331

ヘキサンジオール、1、9-ノナンジオール、ネオペン チルグリコール、ジエチレングリコール、チオエチレン グリコール、スピログリコール、トリエチレングリコー ル、ペンタエリスリトール、トリス(ヒドロキシエチ ル) イソシアヌレート、N, N' -ビス(ヒドロキシエ チル) オキサミド、3ーチアウンデカノール、3ーチア ペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリ メチロールプロパン、4-ヒドロキシメチルー1ーホス ファー2, 6, 7ートリオキサビシクロ[2, 2, 2] オクタンおよびそれらの混合物などの一価アルコールま 10 たは多価アルコールとのエステル、

[0050] N. N' -ピス[3-(3', 5'ージー ιープチルー4' ーヒドロキシフェニル) プロピオニ ル] ヒドラジン、N、N' ーピス [3 - (3' 、5' -ジー t ープチルー4' ーヒドロキシフェニル) プロピオ ニル] ヘキサメチレンジアミン、N, N'ーピス [3-(3', 5'ージー tーブチルー 4'ーヒドロキシフェ ニル) プロピオニル] トリメチレンジアミンおよびそれ 5の混合物などの β ー(3、5ージーtープチルー4ー ヒドロキシフェニル) プロピオン酸のアミドなどが挙げ 28 られる。かかるフェノール系酸化防止剤はそれぞれ単独 で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。 【0051】イオウ系酸化防止剤としては、例えばジラ ウリル 3、3'ーチオジプロピオネート、トリデシル 3, 3' ーチオジプロピオネート、ジミリスチル 3, 3' ーチオジプロピオネート、ジステアリル 3. 3' ーチオジプロピオネート、ラウリル ステアリル 3、3'-チオジプロピオネート、ネオペンタンテトラ イルテトラキス (3-ラウリルチオプロピオネート) な どが挙げられ、これらはそれぞれ単独もで用いてもよい 30 し、2種以上を混合して用いてもよい。

【0052】リン系酸化防止剤としては、例えばトリフ ェニルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスフ ァイト、トリス (2. 4-ジーtーブチルフェニル) ホ スファイト、トリラウリルホスファイト、トリオクタデ シルホスファイト、ジステアリル ペンタエリスリトー ル ジホスファイト、ジイソデシル ペンタエリスリト ール ジホスファイト、ピス(2、4 - ジー t - プチル フェニル) ペンタエリスリトール ジホスファイト、ビ ス(2、4ージーtープチルー6ーメチルフェニル)ペ ンタエリスリトール ジホスファイト、ビス(2,6-ジー t ープチルー 4 ーメチルフェニル) ペンタエリスリ トール ジホスファイト、ビス(2, 4, 6-トリーt ープチルフェニル) ペンタエリスリトール ジホスファ イト、トリステアリルソルビトールトリホスファイト、 テトラキス (2, 4ージーtーブチルフェニル) ー 4. 4' ージフェニレンジホスホナイト、2, 2' ーメチレ ンビス(4, 6ージーtープチルフェニル)2ーエチル ヘキシル ホスファイト、2, 2'ーエチリデンビス

ファイト、ピス〔2, 4ージー t ープチルー 6 ーメチル フェニル) エチル ホスファイト、ピス(2,4ージ ーtープチルー6ーメチルフェニル) メチル ホスフ ァイト、2ー(2,4,6-トリーt-プチルフェニ ル) -5-エチル-5-プチル-1、3、2-オキサホ スホリナン、2,2',2''ーニトリロ[トリエチル ートリス (3, 3', 5, 5'ーテトラー t ープチルー 1、1'ーピフェニルー2、2'ージイル) ホスファ イトおよびそれらの混合物などが挙げられ、これらはそ れぞれ単独で用いられてもよいし、2種以上を混合して 用いられてもよい。

サリシレート、4ーt-ブチルフェニル サリシレー ト、2、4ージーtープチルフェニル 3',5'ージ -t-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート、4-t **―オクチルフェニル サリシレート、ビス〔4ーtープ** チルベンゾイル) レゾルシノール、ベンゾイルレゾルシ ノール、ヘシサデシル 3′, 5′ージー t ープチル - 4' ーヒドロキシベンゾエート、オクタデシル 3', 5' ージーtープチルー4' ーヒドロキシベンゾ エート、2ーメチルー4、6ージーtープチルフェニル 3', 5' ージー t ープチルー 4' ーヒドロキシベン ゾエートおよびそれらの混合物などのサリシレート誘導

【0053】紫外線吸収剤としては、例えばフェニル

【0054】2、4ージヒドロキシベンゾフェノン、2 ーヒドロキシー4ーメトキシベンゾフェノン、2ーヒド ロキシー4ーオクトキシベンゾフェノン、2、2'ージ ヒドロキシー4ーメトキシベンゾフェノン、ビス(5ー ベンゾイルー4ーヒドロキシー2ーメトキシフェニル) メタン、2, 2', 4, 4'ーテトラヒドロキシベンゾ フェノンおよびそれらの混合物などの2ーヒドロキシベ ンゾフェノン誘導体、

【0055】2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニ ル) ベンゾトリアゾール、2-(3', 5'-ジーt-プチルー2'-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾー ル、2-(5'-t-プチル-2'-ヒドロキシフェニ ル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシー 5'ーtーオクチルフェニル) ペンゾトリアゾール、2 - (3-t*ー*プチルー2ーヒドロキシー5ーメチルフェ ニル) -5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'sープチルー2'ーヒドロキシー5'ーtープチルフェ ニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシー 4' ーオクチルオキシフェニル) ペンゾトリアゾール、 2- (3', 5'-ジーtーアミルー2'-ヒドロキシ フェニル)ペンゾトリアゾール、2-〔2゛-ヒドロキ シー3′, 5′ービス(α, αージメチルベンジル)フ ェニル] ー2Hーベンゾトリアゾール、2ー [(3゜ー tープチルー2'-ヒドロキシフェニル)-5'-(2 ーオクチルオキシカルボニルエチル)フェニル] -5-(4, 6-ジーtープチルフェニル) フルオロ ホス 50 クロロベンゾトリアゾール、2-[3'-t-ブチルー

特額2002-121331

40

5' - [2-(2-エチルヘキシルオキシ) カルボニル エチル] -2'-ヒドロキシフェニル] -5-クロロベ ンゾトリアゾール、2- [3'-t-ブチルー2'-ヒ ドロキシー5'ー(2-メトキシカルポニルエチル)フ ェニル] -5-クロロベンゾトリアゾール、2~ [3* ーtープチルー2'ーヒドロキシー5'ー(2ーメトキ シカルボニルエチル)フェニル]ベンゾトリアゾール、 2- [3'-t-プチル-2'-ヒドロキシ-5-(2 **-オクチルオキシカルボニルエチル)フェニル]ベンゾ** トリアゾール、2-[3'-t-ブチルー2'-ヒドロ キシー5' - [2-(2-エチルヘキシルオキシ) カル ボニルエチル] フェニル] ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシー3-(3, 4, 5, 6-テトラヒド ロフタルイミドメチル)ー5-メチルフェニル] ベンゾ トリアゾール、2-(3,5-ジーt-プチルー2-ヒ ドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、 2- (3' ードデシルー2' ーヒドロキシー5' ーメチ ルフェニル) ベンゾトリアゾールおよび2- [3'-t ープチルー2' ーヒドロキシー5' ー(2ーイソオクチ ルオキシカルボニルエチル)フェニル]ペンゾトリアゾ 20 ールの混合物、2, 2' -メチレンビス [6-(2H-ペンゾトリアゾールー2ーイル) -4-(1, 1, 3, 3ーテトラメチルブチル)フェノール、2,2'ーメチ レンビス [4-t-ブチルー6-(2H-ベンゾトリア ゾールー2ーイル) フェノール]、ポリ(3~11) (エチレングリコール) と2- [3'-t-プチルー 2'-ヒドロキシー5'-(2-メトキシカルボニルエ チル)フェニル]ペンゾトリアゾールとの縮合物、ポリ (3~11) (エチレングリコール) とメチル 3-[3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5t ープチルー4ーヒドロキシフェニル] プロピオネート との縮合物、2-エチルヘキシル 3- [3-t-ブチ ルー5-(5-クロロー2H-ペンソトリアゾール-2 ーイル) - 4 - ヒドロキシフェニル] プロピオネート、 オクチル 3ー [3-tープチルー5-(5ークロロー 2Hーベンゾトリアゾールー2ーイル) ー4ーヒドロキ シフェニル] プロピオネート、メチル 3- [3-t-プチルー5ー(5ークロロー2H-ベンゾトリアゾール -2ーイル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネー ト、3- [3-tープチルー5~ (5ークロロー2Hー ベンゾトリアゾールー2ーイル)-4-ヒドロキシフェ ニル】プロピオン酸およびそれらの混合物などの2-(2'-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾールなど が挙げられる。

【0056】光安定剤としては、例えばエチル α - > アノー β , β - > ジフェニルアクリレート、イソオクチル α - > アノー β , β - > ジフェニルアクリレート、メチル α - > カーカルボメトキシシンナメート、メチル α - > アノー β - > メチルー β - > アノー β - > アー β - > アノー β - > アー β

メチル $\alpha-$ カルボメトキシーp-メトキシシンナメートおよびN-($\beta-$ カルボメトキシー $\beta-$ シアノピニル) -2-メチルインドリンおよびそれらの混合物などのアクリレート系光安定剤、

【0057】2,2'ーチオピスー【4ー(1,1,3、3ーテトラメチルブチル)フェノール】のニッケル 鎖体、ニッケルジブチルジチオカルバメート、モノアル キルエステルのニッケル塩、ケトキシムのニッケル錯体 およびそれらの混合物などのニッケル系光安定剤、

【0058】4、4'ージオクチルオキシオキサニリド、2、2'ージエトキシオキサニリド、2、2'ージオクチルオキシー5、5'ージーtーブチルアニリド、2、2'ージドデシルオキシー5、5'ージーtーブチルアニリド、2ーエトキシー2'ーエチルオキサニリド、N、N'ーピス(3ージメチルアミノプロピル)オキサミド、2ーエトキシー5ーtーブチルー2'ーエトキシアニリド、2ーエトキシー5、4'ージーtーブチルー2'ーエチルオキサニリドおよびそれらの混合物などのオキサミド系光安定剤、

【0059】2.4.6-トリス(2-ヒドロキシー4 ーオクチルオキシフェニル)-1.3.5-トリアジ ン、2-(2-ヒドロキシー4-オクチルオキシフェニ ル) -4, 6-ピス (2, 4-ジメチルフェニル) -1, 3, 5ートリアジン、2-[2, 4ージヒドロキシ フェニルー4、6ーピス(2、4ージメチルフェニル) -1, 3, 5ートリアジン、2, 4ーピス(2ーヒドロ キシー4ープロピルオキシフェニル)-6-(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシー4-オクチルオキシフェニル)ー 4, 6-ビス (4-メチルフェニル) -1, 3, 5-ト リアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシ フェニル) ー4、6ーピス(2、4ージメチルフェニ ル) -1、3、5-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ ー4ー(2ーヒドロキシー3ーブチルオキシプロポキ シ)フェニル]ー4,6ービス(2,4ージメチルフェ ニル) -1.3,5-トリアジン、2-[2-ヒドロキ シー4ー(2-ヒドロキシー3-オクチルオキシプロポ キシ) フェニル] -4, 6-ピス(2, 4-ジメチルフ ェニル) -1, 3, 5-トリアジンおよびそれらの混合 物などの2-(2-ヒドロキシフェニル)-1,3,5 ートリアジン系光安定剤などが挙げられる。

【0060】 ヒドロキシアミンとしては、例えばN.N. ージベンジルヒドロキシアミン、N.Nージエチルヒドロキシアミン、N.Nージオクチルヒドロキシアミン、N,Nージテトラデシルヒドロキシアミン、N,Nージへキサデシルヒドロキシアミン、N.Nージオクタデシルヒドロキシアミン、NーへキサデシルーNーオクタデシルヒドロキシアミン、NーへプタデシルーNーオクタデシルヒドロキシアミン、NーへプタデシルーNーオクタデシルヒドロキシアミン、NーへプタデシルーNーオクタデシれたドロキシアミンおよびそれらの混合物等が挙げられる。

(12)

特開2002-121331

【0061】 これらの添加剤のうち好ましく用いられる ものは、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、 イオウ系酸化防止剤、紫外練吸収剤、ヒンダードアミン 系光安定剤などである。かかる添加剤は、ポリオレフィ ン樹脂、充填剤、亜リン酸エステル類(1)と予め混合 されていてもよいし、ポリオレフィン樹脂および充填剤 を亜リン酸エステル類(1)と共に溶融混練する際に加 えられてもよい。

21

【0062】かくして得られるポリオレフィン樹脂組成 物は、ポリオレフィン樹脂、充填剤および一般式(1) で示される亜リン酸エステル類を含有しており、ポリオ レフィン樹脂100重量部あたりの充壌剤の含有量は、 溶融混練における使用量と同様に 0.01 重量部以上 4 00重量部以下であり、亜リン酸エステル類(1)の含 有量は、溶融混練における使用量と同様にポリオレフィ ン樹脂100重量部あたり通常0,01重量部以上5重 量部以下であり、0.03重量部以上、さらには0.0 5重量部以上であることが好ましく、3重量部以下、さ らには1重量部以下であることが好ましい。また、アミ ド化合物を用いた場合には、ポリオレフィン樹脂、充填 20 剤、亜リン酸エステル類(1)を含有しており、ポリオ レフィン樹脂 100 重量部あたりのアミド化合物の含有 量は、溶融混練における使用量と同様に通常の。01重 量部以上5重量部以下であり、0.03重量部以上、さ らには0.05重量部以上であることが好ましく、3重 量部以下、さらには1重量部以下であることが好まし

【0063】かかるポリオレフィン樹脂組成物を成形するには、例えば溶験状態にあるポリオレフィン樹脂組成物を成形すればよく、具体的には溶酸湿練直後の溶酸状態にあるポリオレフィン樹脂組成物を溶酸状態のまま射出成形機、押出成形機などの通常の成形機に供給して成形すればよい。また、溶酸湿練後のポリオレフィン樹脂組成物を冷却した場合には、冷却後の固体状態にあるポリオレフィン樹脂組成物を再度加熱し溶酸凝練して溶酸状態とし、この溶酸状態にあるポリオレフィン樹脂組成物を上記と同様の成形機に供給して成形してもよい。ポリオレフィン樹脂組成物は亜リン酸エステル類(I)を含有しているので、ポリオレフィン機脂の熱劣化を十分に防止しながら加熱し溶酸湿練することができる。また、アミド化合物を含有している場合には、着色を防止することもできる。

【0064】かくして得られるポリオレフィン樹脂成形体は、上記ポリオレフィン樹脂組成物からなり、充填剤と共に亜リン酸エステル類(I)を含有しているので、再度加熱し溶験退練してもポリオレフィン樹脂の熱劣化を十分に防止しながら、容易に成形して、リサイクルすることができる。また、アミド化合物を含有している場合には、着色を防止しながらリサイクルして成形体を得ることができる。

【0065】かかるポリオレフィン樹脂成形体としては、例えばインスツルメントパネル、ドアパネルなどの自動車内装材、パンパーなどの比較的大形の成形体である自動車外装材などの自動車材料、洗漉機、掃除機などの家電品の成形材部品、便器用部品などのサニタリー用品、建时、ボトル、コンテナーなどとして有用である。【0066】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、ポリオレフィン樹脂を劣化させることなくポリオレフィン樹脂および充填剤を溶融混練して充填剤を含有するポリオレフィン樹脂組成物を得ることができる。

[0067]

【実施例】以下、実施例により本発明をより詳細に説明 するが、本発明かかかる実施例に限定されるものではな い、

【0068】実施例1

ポリプロピレン (ブロック重合体) 100重量部、タルク (「ミクロンホワイト5000S」、林化成社製) 25重量部、ステアリン酸カルシウム (滑剤) 0.0625重量部および2.4,8,10ーテトラー tープチルー6ー [3ー(3ーメチルー4ーヒドロキシー5ー tープチルフェニル) プロポキシ] ジペンゾ [d.f] [1.3,2] ジオキサホスフェピン (「スミライザーCP」、住友化学工業(株)製、以下、化合物1とする。) (0.125重量部) を混合し、30mmφ二軸押出機を用いて240℃で溶融泥練した後、ペレットとして冷却して、ポリオレフィン樹脂組成物を得た。

【0069】得られたポリオレフィン樹脂組成物のペレットのメルトフローレート(MFR)をメルトインデクサーを用いて230℃、荷重2kg、滞留時間5分の条件で測定した。また、MFR測定後のポリオレフィン樹脂組成物の着色の有無を目視で評価した。評価結果を表1に示す。MFRが小さいほど、ポリプロピレンが劣化していないことを示す。

【0070】上記で得たポリオレフィン樹脂組成物のペレットを加熱し溶酸混練しながら射出成形することにより、ポリプロピレンの熱劣化を十分に防止しながら成形体を得ることができる。

【0071】実施例2

ポリプロピレン (プロック重合体) 100重量部、ステアリン酸カルシウム (0.0625重量部)、タルク (「ミクロンホワイト5000S」、林化成社製) 25 重量部、化合物1 (0.125重量部) およびエチレン ピスステアリン酸アミド (EBS) 0.15重量部を混合し、30mmφ二軸押出機を用いて240℃で溶酸混 練した後、ペレットとして、ポリオレフィン樹脂組成物のペレットを得た。

【0072】得られたポリオレフィン樹脂組成物のペレットのMFRを実施例1と同様に測定し、着色の有無を評価した。評価結果を表1に示す。

(13)

特解2002-121331

23

【0073】比較例1

化合物1を用いなかった以外は実施例1と同様に操作してポリオレフィン樹脂組成物のペレットを得た。評価結果を表1に示す。

[0074] 比較例2

化合物 1 に代えてビス (2、4 ージー L ーブチルフェニル) ペンタエリスリトール ジホスファイト (化合物 2) 0.125重量部を用いる以外は実施例 1 と同様に操作してポリオレフィン機脂組成物のペレットを得た。評価結果を表 1 に示す。

【0075】比較例3

化合物 1 に代えてビス (2, 4 ージー t ープチルフェニル) ペンタエリスリトール ジホスファイト (化合物2) 0.125重量部を用いる以外は実施例2と同様に

操作してポリオレフィン樹脂組成物のペレットを得た。 評価結果を表 1 に示す。

【0076】比較例4

化合物1に代えてトリス(2.4ージーtーブチルフェニル)ホスファイト(化合物3)0.125重量部を用いる以外は実施例1と同様に操作してポリオレフィン対脂組成物のペレットを得た。評価結果を表1に示す。

【0077】比較例5

化合物1に代えてトリス(2、4ージーtーブチルフェニル)ホスファイト(化合物3)0、125重量部を用いる以外は実施例2と同様に操作してポリオレフィン樹脂組成物のペレットを得た。評価結果を表1に示す。

[0078]

【表1】

	実 1	施例 2	比 1	較例 2	3	4	5
化合物 1 (重量部)	0.125	0.125				_	•
化合物 2 (重量部)	_	_	_	0.125	0.125		
化合物3 (重量部)	_	_	_	_	_	0.125	0.125
EBS (重量部)	-	0.125	_	-	0.125		0.125
M F R (g/10分) 着色*1	7.6 △	8.1	9.4	8.3	8.8	8.4	10.3 O

*1: 〇:着色は認められない

△:僅かに着色が認められる

×:明確に着色が認められる

フロントページの続き

テーマコード(参考)	F I	識別記号	(51) Int.C1.7
	COBK 5/20		CO8K 5/20
	5/524		5/524
	B 2 9 K 21:00		// B 2 9 K 21:00
	105:16		105:16

特開2002-121331

Fターム(参考) 4F070 AA13 AA15 AA16 AA28 AC14

AC15 AC16 AC20 AC22 AC23

AC27 AC28 AC72 AC96 AD02

ADO3 AE01 AE02 AE03 AE04

AE07 AE09 AE17 FA03 FB06

FC05

4F071 AA14 AA15 AA20 AB18 AB21

AB24 AB28 AH03 AH11 AH12

BA01 BB05 BB06 BC03 BC04

BC05 BC06 BC07

4F201 AAO3 AB06 AB11 AB16 AB19

AB22 AB25 BAOL BCOL BC12

BC37 BK02 BK13 BK26

4J002 AB012 AH002 BB031 BB061

BB121 BB151 BC022 BC072

CF002 CK012 DA026 DE066

DE096 DE126 DE136 DE146

DE236 DG056 DJ006 DJ016

DJ046 DJ056 DL008 EW067 FA102 F0020 FD040 FD050

FD070 FD160 FD170 CQ00